

19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 31 00 555 A 1

51 Int. Cl. 3:
C 09 D 3/82
C 08 J 7/04

21 Aktenzeichen: P 31 00 555.1
22 Anmeldetag: 12. 1. 81
43 Offenlegungstag: 19. 11. 81

30 Unionspriorität: 32 33 31
10.01.80 JP P1532-80

71 Anmelder:
Nippon Sheet Glass Co. Ltd.; Sumitomo Chemical Co., Ltd.,
Osaka, JP

74 Vertreter:
Frühbuss, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 4300 Essen

72 Erfinder:
Fujioka, Akira, Sumiyoshi, Osaka, JP; Sakiyama, Kazuo,
Ibareki, Osaka, JP; Takigawa, Akio; Yoshida, Motoaki,
Nishinomiya, Hyogo, JP

54 Beschichtungsmittel

Ein Beschichtungsmittel besteht aus wenigstens
A. einem Hydrolysat aus der Gruppe von Epoxygruppen
enthaltenden Siliconverbindungen,
B. wenigstens eine Verbindung aus der Gruppe
organischer Siliconverbindungen, kolloidalen Silika und
organischer Titanverbindungen und
C. einem Härtungskatalysator. (31 00 555 - 19.11.1981)

DE 31 00 555 A 1

DE 31 00 555 A 1

Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
No. 8, Doshomashi 4-chome
Higashi-ku, Osaka-shi, Japan

Sumitomo Chemical Company
Ltd., No. 15, Kitahama
5-chome, Higashi-ku, Osaka-
shi, Japan

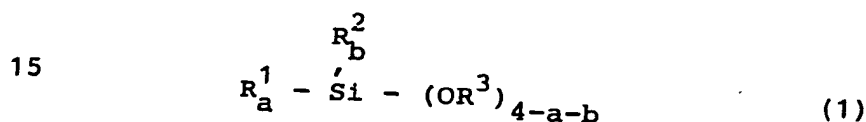
3100555

Beschichtungsmittel

5

Patentansprüche

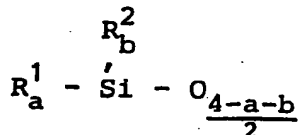
1. Beschichtungsmittel, gekennzeichnet durch
- 10 A. wenigstens ein Hydrolysat aus der Gruppe der Epoxy-
gruppen enthaltenden Silikonverbindungen gemäß der
nachfolgenden allgemeinen Formel (1)



- 20 worin R^1 für eine organische Gruppe mit einer Epoxy-
gruppe, R^2 für ein H-Atom, eine Kohlenwasserstoff-
gruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Vinylgruppe,
 R^3 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 5 C-Ato-
men, eine Alkoxyalkylgruppe oder eine Alkylgruppe mit
1 bis 4 C-Atomen,
- 25 a) für eine ganze Zahl von 1 - 3 und
b) für eine ganze Zahl von 0 - 2 stehend,
vorausgesetzt, daß $a + b = 3$ erfüllt ist,
wobei von der Verbindung A eine Menge von 100 Gew.-
Teilen - bezogen auf Feststoff - berechnet als

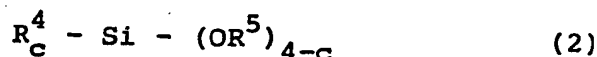
- 2 -

130047/0466



angewendet wird,

- 5 B. wenigstens ein Hydrolysat der organischen Silikonverbindungen gemäß der allgemeinen Formel (2)



- 10 worin R^4 für eine Kohlenwasserstoffgruppe von 1 bis 6 C-Atomen, Vinylgruppe, Methacryloxigruppe, Amonigruppe, Mercaptogruppe oder eine Fluor oder Chlor enthaltende organische Gruppe, R^5 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, Alkoxyalkylgruppe
15 oder Acylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und c für eine ganze Zahl von 0 - 3, kolloidales Silika und organische Titanverbindungen steht und wobei eine Menge von 1 - 567 Gew.-Teilen - bezogen auf Feststoff - berechnet als

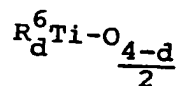


im Falle der organischen Silikonverbindungen der allgemeinen Formel (2); berechnet als



im Falle des

kolloidalen Silika, und als



im Falle einer organischen Titanverbindung, worin R^6 für eine nicht hydrolysierte Gruppe, die keine Hydroxylgruppe enthält, und d für eine ganze Zahl zwischen 1 - 4 steht, angewendet wird, und

C. einem Härtungskatalysator.

2. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von der Verbindung A, nämlich wenigstens einem Hydrolysat aus der Gruppe der Epoxygruppen enthaltenden Silikonverbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) eine Menge von 100 Gew.-Teilen und von der Verbindung B das Hydrolysat einer organischen Silikonverbindung gemäß der allgemeinen Formel (2) in einer Menge von 56 bis 550 Gew.-Teilen und daß das kolloidale Silika in einer Menge von 4 - 334 Gew.-Teilen angewendet wird, wobei der Gesamtbetrag der Komponenten B 60 - 576 Gew.-Teile beträgt.

3. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von der Verbindung A, nämlich wenigstens einem Hydrolysat aus der Gruppe der Epoxygruppen enthaltenden Silikonverbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) eine Menge von 100 Gew.-Teilen und von den Verbindun-

gen B wenigstens ein kolloidales Silika und eine organische Titanverbindung in Gesamtmengen von 1 - 150 Gew.-Teilen angewendet wird.

- 5 4. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von der Verbindung A, nämlich wenigstens einem Hydrolysat aus der Gruppe der Epoxygruppen enthaltenden Silikonverbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) eine Menge von 100 Gew.-Teilen und von der Verbindung B das Hydrolysat einer organischen Silikonverbindung gemäß der allgemeinen Formel (2) in einer Menge von 105 bis 430 Gew.-Teilen und das kolloidale Silika in einer Menge von 16 - 200 Gew.-Teilen angewendet wird, wobei die Gesamtmenge der Komponenten B 121 - 473 Gew.-Teile beträgt.
- 10
- 15
- 20 5. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß von der Verbindung A, nämlich wenigstens einem Hydrolysat aus der Gruppe der Epoxygruppen enthaltenden Silikonverbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1) eine Menge von 100 Gew.-Teilen und von der Verbindung B wenigstens eine Komponente aus der Gruppe des kolloidalen Silika und der organischen Titanverbindung in einer Menge von 3 - 70 Gew.-Teilen angewendet wird.
- 25
- 30 6. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Härtungskatalysator aus einem Perchlorat, Hydrochlorid, Sulfat, Nitrat, Carboxylat, höherem

aliphatischen Fluorsulfonat und/oder höherem aliphatischen Fluorsulfonylat besteht.

- 5 7. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Härtungskatalysator aus einem Ammoniumsalz der Perchlorate, Chloride, Sulfate und/oder Nitratre besteht.
- 10 8. Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Härtungskatalysator in einer Menge von 0,05 - 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Verbindungen A und B (Festsubstanz), angewendet ist.

Nippon Sheet Glass Co., Ltd.
No. 8, Doshomashi 4-chome,
Higashi-ku, Osaka-shi, Japan

Sumitomo Chemical Company
Ltd., No 15, Kitahama
5-chome, Higashi-ku, Osaka-
shi, Japan

Beschichtungsmittel

- 5 Die Erfindung betrifft ein Beschichtungsmittel, das insbe-
sondere für das Beschichten von Plastikmaterialien sowie
von Gegenständen aus Holz und Metall zur Verbesserung der
Oberflächeneigenschaft dieser Materialien, insbesondere
ihrer Kratzfestigkeit, chemischen Widerstandsfähigkeit und
10 Härthbarkeit geeignet ist.

- Geformte Gegenstände aus Plastikmaterialien, insbesondere
aus thermoplastischen Harzen, z. B. Polycarbonat, Poly-
methylemethacrylaten, Polystyrol und Polyvinylchloriden,
15 zeichnen sich im allgemeinen durch hohe Transparenz, gerin-
ges Gewicht, leichte Herstellbarkeit und gute Schlagfestig-
keit aus. Indessen ist ihre Abriebfestigkeit und Wider-
standsfähigkeit gegenüber Lösungsmitteln gering, so daß
ihre Oberfläche verhältnismäßig leicht zerkratzt oder durch
20 Einwirkung von organischen Lösungsmitteln in Mitleidenschaft
gezogen wird. Um diese Nachteile zu überwinden, hat man be-
reits eine Reihe von Verfahren zur Beschichtung dieser Ge-
genstände mit härtbaren Harzen vorgeschlagen. Mit keinem
dieser Verfahren wurden jedoch bislang befriedigende Er-
25 gebnisse erzielt.

Man hat z. B. als Überzugsmittel Kombinationen von Trialkoxysilanen, wie z. B. Methyltrialkoxysilanen und Phenyltrialkoxysilanen mit Tetraalkoxysilanen, wie z. B. Äthylsilikat und Butylsilikat, und Mischungen von solchen Kombinationen mit anderen Anstrichmitteln auf Harzbasis als Überzugsmitteln vorgeschlagen. Keines dieser Mittel hat jedoch die Abriebfestigkeit, Klebefähigkeit, Widerstandsfähigkeit gegenüber heißem Wasser sowie Widerstandsfähigkeit gegenüber Hitze und Witterungseinflüssen wesentlich verbessert.

Die japanischen Offenlegungsschriften No. 42,752/1976 und No. 13,818/1977 offenbaren Überzugsmittel, die Epoxygruppen enthaltende Alkoxysilane enthalten und darüber hinaus Härtungskatalysatoren, wie BF_3 , BF_3 -Ätherat und andere Lewis-Säuren, Komplexe solcher Säuren, HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_3 , H_3PO_4 und andere Brösted-Säuren, sowie Salze organischer Säuren wie Kobaltnaphthenat und Zinknaphthenat. Diese Überzugskompositionen haben eine kurze Standzeit und eine sehr lange Aushärtungszeit.

Die japanische Offenlegungsschrift No. 117,529/1974 offenbart Kompositionen aus Epoxygruppen enthaltenden Alkoxysilanen und Zinkborfluoriden, Zinnborfluoriden und Bortrifluoridaminkomplexen. Diese Überzugsmittel ergeben jedoch keine kratzfesten Überzüge. Darüber hinaus sind diese Überzüge nicht Heißwasser-fest.

Die US-Patentaschrift No. 3,986,977 offenbart eine Überzugskomposition aus kolloidalem Silika und dem Hydrolysat

des Methyltrimethoxysilan als Hauptkomponente. Wenngleich der gehärtete Überzugsfilm eine gute Härte aufweist, ist er jedoch von zu geringer Flexibilität. Darüber hinaus ist es sehr schwierig, eine gute Haftung dieses Filmes z. B. auf einer Polycarbonatunterlage zu erzielen.

Die japanische Offenlegungsschrift No. 111,336/1978 offenbart Überzugskompositionen, die aus einer oder mehreren Mischungen von Epoxygruppen und Silanolgruppen und/oder Siloxangruppen zusammengesetzt sind und darüber hinaus fein verteiltes Silika mit einem Teilchendurchmesser von 1 - 100 Millimikron und ein Aluminiumchelat enthalten. Indessen besitzt dieser Überzugsfilm nur eine geringe Härte, die überdies in kochendem Wasser sehr rasch weiter zurückgeht, und eine besonders schwache Haftfähigkeit auf Polycarbonaten vom Diethylenglycol-Bisphenol-Typ. Hinzu kommt, daß im Falle der Verwendung dieser Überzugsmittel zum Schutze von Brillengläsern aus Plastikmaterial eine gute Anfärbbarkeit des Überzugsfilmes erwünscht ist. Diese Überzüge lassen sich jedoch nur unter großen Schwierigkeiten anfärben. Darüber hinaus verliert der Überzugsfilm sehr bald bei Benutzung der Brille an Härte und Abriebfestigkeit, so daß Trübung der Brillengläser eintritt.

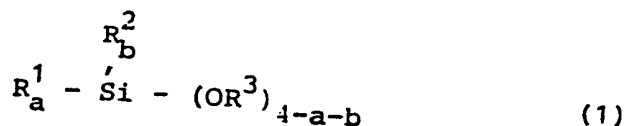
Die US-Patentschrift No. 4,173,490 offenbart eine Überzugskomposition, die aus einem Cohydrolysat von Ethylsilikat und Alkyltrialkylloxysilan und des Dialkyldialkoxysilan besteht, wobei ein Siloxan mit einer aktiven polaren Gruppe oder einem nichtionogenen oberflächenaktiven Mittel zugesetzt wird, um die Anfärbbarkeit zu gewährleisten. Der ge-

härtete Film neigt jedoch zum Reißen und besitzt immer noch eine wenig gute Anfärbbarkeit.

Die Erfindung betrifft demgemäß ein verbessertes Beschichtungsmittel von guter Abriebfestigkeit, Heißwasser-Widerstandsfähigkeit, Haftfähigkeit und Wetterbeständigkeit sowie langer Standzeit ihrer nicht gehärteten Komposition.

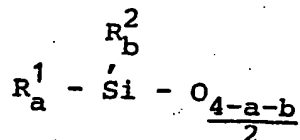
Die Erfindung besteht aus einem Beschichtungsmittel, gekennzeichnet durch

A. wenigstens ein Hydrolysat aus der Gruppe der Epoxygruppen enthaltenden Silikonverbindungen gemäß der nachfolgenden allgemeinen Formel (1)



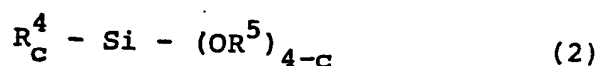
worin R^1 für eine organische Gruppe mit einer Epoxygruppe, R^2 für ein H-Atom, eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder eine Vinylgruppe, R^3 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, eine Alkoxyalkylgruppe oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen,

a) für eine ganze Zahl von 1 - 3 und
b) für eine ganze Zahl von 0 - 2 stehend,
vorausgesetzt, daß $a + b = 3$ erfüllt ist,
wobei von der Verbindung A eine Menge von 100 Gew.-
Teilen - bezogen auf Feststoff - berechnet als



angewendet wird,

- 5 B. wenigstens ein Hydrolysat der organischen Silikonverbindungen gemäß der allgemeinen Formel (2)



- 10 worin R^4 für eine Kohlenwasserstoffgruppe von 1 bis 6 C-Atomen, Vinylgruppe, Methacryloxygruppe, Amonigruppe, Mercaptogruppe oder eine Fluor oder Chlor enthaltende organische Gruppe, R^5 für eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen, Alkoxyalkylgruppe
15 oder Acylgruppe mit 1 bis 4 C-Atomen und c für eine ganze Zahl von 0 - 3, kolloidales Silika und organische Titanverbindungen steht und wobei eine Menge von 1 - 567 Gew.-Teilen - bezogen auf Feststoff - berechnet als

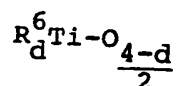


im Falle der organischen Silikonverbindungen der allgemeinen Formel (2); berechnet als



im Falle des

kolloidalen Silika, und als



im Falle einer organischen Titanverbindung, worin R^6 für eine nicht hydrolysierte Gruppe, die keine Hydroxylgruppe enthält, und d für eine ganze Zahl zwischen 1 - 4 steht, angewendet wird, und

C. einem Härtungskatalysator.

Beispiele für Epoxygruppen enthaltende Silikonverbindungen, die für die vorliegende Erfindung als Komponente A geeignet und durch die allgemeine Formel (1) dargestellt sind, seien im folgenden aufgeführt.

Typische Silikonverbindungen, die eine Glycidoxygruppe enthalten, sind z. B. die folgenden:

Glycidoxymethyl-trimethoxysilan

Glycidoxymethyl-triethoxysilan

β -Glycidoxyethyl-trimethoxysilan

β -Glycidoxyethyl-triethoxysilan

γ -Glycidoxypropyl-trimethoxysilan

γ -Glycidoxypropyl-triethoxysilan

γ -Glycidoxypropyl-tri(methoxyethoxy)silan

γ -Glycidoxypropyl-triacetoxysilan

δ -Glycidoxybutyl-trimethoxysilan

δ -Glycidoxybutyl-triethoxysilan

Glycidoxymethyl-dimethoxysilan

Glycidoxymethyl (methyl)-dimethoxysilan

Glycidoxymethyl (ethyl)-dimethoxysilan

Glycidoxymethyl (phenyl)-dimethoxysilan

5

Glycidoxymethyl (vinyl)-dimethoxysilan

Glycidoxymethyl (dimethyl)-methoxysilan

β -Glycidoxyethyl (methyl)-dimethoxysilan

β -Glycidoxyethyl (ethyl)-dimethoxysilan

β -Glycidoxyethyl (dimethyl)-methoxysilan

10

γ -Glycidoxypropyl (methyl)-dimethoxysilan

γ -Glycidoxypropyl (ethyl)-dimethoxysilan

γ -Glycidoxypropyl (dimethyl)-methoxysilan

δ -Glycidoxybutyl (methyl)-dimethoxysilan

15

δ -Glycidoxybutyl (ethyl)-dimethoxysilan

δ -Glycidoxybutyl (dimethoxy)-methoxysilan

Typische Silikonverbindungen mit zwei oder drei Glycidoxygruppen sind die folgenden

20

Bis-(glycidoxymethyl)-dimethoxysilan

Bis-(glycidoxymethyl)-diethoxysilan

Bis-(glycidoxyethyl)-dimethoxysilan

25

Bis-(glycidoxyethyl)-diethoxysilan

5

Bis-(glycidoxypropyl)-dimethoxysilan
Bis-(glycidoxypropyl)-diethoxysilan
Tris-(glycidoxymethyl)-methoxysilan
Tris-(glycidoxymethyl)-ethoxysilan
Tris-(glycidoxyethyl)-methoxysilan
Tris-(glycidoxyethyl)-ethoxysilan
Tris-(glycidoxypropyl)-methoxysilan
Tris-(glycidoxypropyl)-ethoxysilan

10

Typische glycidylhaltige Silikonverbindungen sind die folgenden

15

Glycidylmethyl-trimethoxysilan
Glycidylmethyl-triethoxysilan
 β -Glycidylethyl-trimethoxysilan
 β -Glycidylethyl-triethoxysilan
 β -Glycidylpropyl-trimethoxysilan
 γ -Glycidylpropyl-triethoxysilan
 γ -Glycidylpropyl-tri(methoxyethoxy)silan
 γ -Glycidylpropyl-triacetoxysilan

20

Typische alicyclicepoxygruppenhaltige Silikonverbindungen sind die folgenden

- 5 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-trimethoxysilan
 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-triethoxysilan
 3,4-Epoxycyclohexylethyl-trimethoxysilan
 3,4-Epoxycyclohexylpropyl-trimethoxysilan
 3,4-Epoxycyclohexylbutyl-trimethoxysilan
- 10 Beispiele von organischen Silikonverbindungen, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind als einer der Bestandteile der Komponente B, repräsentiert durch die allgemeine Formel (2), sind Trimethyl-methoxysilan, Dimethyl-dimethoxysilan, Methyl-trimethoxysilan, Tetraethoxysilan, Phenyl-trimethoxysilan, Phenylmethyl-dimethoxysilan, Vinyl-triethoxysilan, Vinyl-tris(β -methoxy-ethoxy)silan, Vinyl-triacetoxysilan, γ -Methacryloxypropyl-triemthoxysilan, γ -Aminopropyl-triethoxysilan, N- β -(Aminoethyl)- γ -Aminopropyl-trimethoxysilan, N-bis(β -Hydroxyethyl)- γ -Aminopropyl-triethoxysilan, N- β -(Aminoethyl)- γ -Aminopropyl(methyl)-dimethoxysilan, γ -Chloropropyl-trimethoxysilan, γ -Mercaptopropyl-trimethoxysilan und 3,3,3-Trifluoropropyl-trimethoxysilan.
- 15
20
25 Diese Verbindungen können entweder für sich allein oder in Mischung untereinander zur Anwendung gelangen. Unter den Bestandteilen der Verbindung B ist das kolloidale Silika eine Kolloidlösung von einem ultra-

feinen Pulver des Silicidanhydrids, aufgeschwemmt z. B. in Wasser oder einer alkoholischen Dispersionslösung mit vorzugsweise Teilchengröße von 1 - 100 Millimikron. Dieses Silika wird nach bekannten Verfahren hergestellt und ist allseits käuflich zu erwerben.

Beispiele organischer Titanverbindungen, die für die vorliegende Erfindung geeignet sind als Komponente B sind z. B. Tetrabutyl-Titanat, Tetraisopropyl-Titanat und Tetrakis (2-Ethylhexyl)-Titanat sowie Alkoxy-Titanat-Polymere als deren Polykondensate; ferner Titanatcylate, wie z. B. Tetra-steryl-Titanate und Tributoxymonostearyl-Titanat; schließlich auch Titanchelat, wie z. B. Diisopropoxy-bis(Acetyl-Aceton)Titanat, Dibutoxy-bis(Triethanolamin)Titanat, Dihydroxy-bis(Lactic-Acid)Titanat und Tetraoxymen-Glycol-Titanat und Hydrolysate von diesen.

Die Anwendung von einer oder mehreren Komponenten aus der Gruppe der Komponenten B, wie sie vorstehend aufgeführt sind, in Verbindung mit der Komponente A führt zu einer verbesserten Wetterstabilität und Färbbarkeit der erzeugten Gegenstände. Die kombinierte Anwendung der Hydrolysate einer organischen Silikonverbindung gemäß der allgemeinen Formel (2) und eines kolloidalen Silika als die beiden Bestandteile aus der Gruppe der Komponente B in Verbindung mit der Komponente A verleiht den geformten Gegenständen ein unverändert gutes Aussehen nach dem Bewetterungstest. Falls aus der Gruppe der Komponenten B wenigstens eine Komponente aus der Gruppe kolloidalen Silika ausgewählt ist und eine organische Titanverbindung in Verbindung mit der Komponente

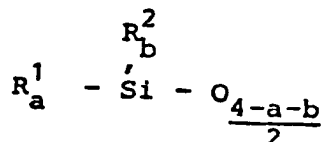
A, so läßt sich der so beschichtete Gegenstand nach der üblichen Methode mit Dispersionsfarben einfärben.

Ein oder mehrere Hydrolysate aus der Gruppe der Epoxygruppen enthaltende Silikonverbindungen gemäß der allgemeinen Formel (1), die als Komponente A dienen, und ein oder mehrere Hydrolysate aus der Gruppe der organischen Silikonverbindungen gemäß der Formel (2), die als Komponente B dienen, enthalten Hydroxygruppen zu Folge einer teilweisen oder vollständigen Substitution von Alkoxygruppen, Alkoxy-Alkoxy-Gruppen oder Acyloxygruppen der jeweiligen Silikonverbindungen und natürlich Kondensate, die teilweise zwischen den Hydroxylgruppen durch Substitution gebildet wurden. Diese Hydrolysate werden durch Hydrolyse der entsprechenden Verbindungen in einer gemischten Lösung erhalten, z. B. gebildet aus Wasser mit Alkohol in Gegenwart von Säuren in der bekannten Art und Weise. Würden die Silikonverbindungen gemäß den vorstehenden Formeln (1) und (2) in nicht hydrolysierten Form zur Anwendung gelangen, so würden die beschichteten Gegenstände ein trübes Aussehen aufweisen und darüber hinaus eine geringere Abriebfestigkeit. Demgegenüber werden wesentlich bessere Gesamtergebnisse erzielt, wenn die Silikon- und Titanverbindungen gemäß den allgemeinen Formeln (1) und (2) in Form von Hydrolysaten zur Anwendung kommen, wobei im allgemeinen die besseren Ergebnisse erzielt werden, wenn sie in Mischung gleichzeitig miteinander der Hydrolyse unterworfen werden.

Das Mengenverhältnis zwischen der Komponente A und der Komponente B soll erfindungsgemäß so gewählt werden, daß von

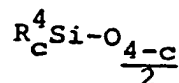
der Verbindung A eine Menge von 100 Gew.-Teilen -
bezogen auf Feststoff - berechnet als

5

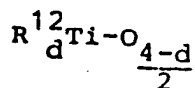


- 10 und von der Verbindung B wenigstens ein Hydrolysat der organischen Silikonverbindungen gemäß der allgemeinen Formel (2), kolloidalem Silika und organischen Titanverbindungen eine Menge von 1 - 567 Gew.-Teilen - bezogen auf Feststoff - berechnet als

15



- 20 im Falle der organischen Silikonverbindung der allgemeinen Formel (2); berechnet als SiO_2 im Falle des kolloidalen Silika, und als



- 25 im Falle einer organischen Titanverbindung, worin R^{12} für eine nicht hydrolysierte Gruppe, die keine Hydroxylgruppe enthält, und d für eine ganze Zahl zwischen 1 - 4 steht, angewendet wird.

Für den Fall, daß mit der erfindungsgemäßen Beschichtung eine besonders gut verbesserte Wetterbeständigkeit erzielt werden soll, empfiehlt es sich, daß von der Verbindung A eine Menge von 100 Gew.-Teilen und von der Verbindung B das Hydrolysat einer organischen Silikonverbindung gemäß der allgemeinen Formel (2) in einer Menge von 56 bis 550 Gew.-Teilen und daß das kolloidale Silika in einer Menge von 4 - 334 Gew.-Teilen angewendet wird, wobei der Gesamtbetrag der Komponenten B 60 - 576 Gew.-Teile beträgt.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden die besagten Mengenverhältnisse so gewählt, daß von der Verbindung A eine Menge von 100 Gew.-Teilen angewendet wird und daß von der Verbindung B das Hydrolysat einer organischen Silikonverbindung gemäß der allgemeinen Formel (2) in einer Menge von 105 bis 430 Gew.-Teilen und das kolloidale Silika in einer Menge von 16 - 200 Gew.-Teilen angewendet wird, wobei die Gesamtmenge der Komponenten B 121 - 473 Gew.-Teile beträgt.

Für die Komposition, deren ausgehärtete Schicht sich besonders gut für die Einfärbung eignet, wird von der Verbindung A eine Menge von 100 Gew.-Teilen gewählt und von der Verbindung B wenigstens ein kolloidales Silika und eine organische Titanverbindung in Gesamtmengen von 1 - 150 Gew.-Teilen.

Vorzugsweise werden im vorstehenden Falle die Mengenverhältnisse so gewählt, das von der Verbindung A eine Menge von 100 Gew.-Teilen und von der Verbindung B wenigstens

eine Komponente aus der Gruppe des kolloidalen Silika und der organischen Titanverbindung in einer Menge von 3 - 70 Gew.-Teilen angewendet wird.

- 5 Abschließend sei zu den erfindungsgemäß ermittelten Mengenverhältnissen gesagt, daß, falls die Komponente B unter 1 Gew.-Teil gewählt wird, die Wirkung dieser Komponente praktisch entfällt. Falls die Mengen den Gew.-Anteil von 567 Teilen überschreiten, so zeigt der Überzug eine schwächere Haftfähigkeit auf der Unterlage und neigt zur Sprödigkeit.
- 10

- Als Härtungskatalysator für die Aushärtung des Überzuges sind z. B. geeignet: Ammoniumperchlorat, Ammoniumnitrat, 15 Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Perchlorsäure, Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Sulfonsäure, Paratoluolsulfonsäure, Bortrifluorid und Komplexsalze mit freien Elektronen; Lewis-Säuren, wie z. B. SnCl_4 , ZnCl_2 , FeCl_3 , AlCl_3 , SbCl_5 und TiCl_4 sowie Komplexe davon, ferner 20 organische Metallsalze, wie z. B. Natriumacetat, Zinknaphthenat, Kobaltnaphthenat, Zinkoctylat und Zinnoctylat; schließlich Metallsalze der Borfluoride, wie z. B. Zinkborfluorid und Zinnborfluorid. Darüber hinaus sind geeignet organische Ester der Borsäure, wie z. B. Ethylborat und 25 Methylborat, Alkalien wie z. B. Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd, ferner Titanate wie z. B. Tetraäthoxytitanat und Tetraisopropoxytitanat; Metallacetylacetonate wie z. B. Chromiumacetylacetonat, Titanylacetylacetat, Aluminiumacetylacetonat, Cobaltacetylacetonat und Nickelacetylacetonat; 30 schließlich auch Amine wie z. B. n-Butylamin, di-n-Butyl-

amin, tri-n-Butylamin, Guanidin, Biguanidin und Imidazol.

Alle diese Katalysatoren bewirken unterschiedliche Härnungszeiten.

- 5 Perchlorsäuren sind z. B. sehr aktive Katalysatoren. Demzufolge ist die Standzeit der damit angesetzten Überzugskompositionen außerordentlich kurz und der ausgehärtete Überzug verfärbt. Bornsted-Säuren, wie z. B. Paratoluol-Sulfonsäure und Bortrifluoridmonoethylamin-Komplexe und Komplexsalze dieser Verbindung mit Elektronen-Donatoren, ferner Lewis-Säuren, wie z. B. SnCl_4 und ZnCl_2 , Metall-Salze von organischen Säuren, wie z. B. Zinknaphthenat, Kobaltnaphthenat, Zinkoctylat und Zinnoctylat, ferner Alkalien, wie z. B. 10 Natriumhydroxyd und Kaliumhydroxyd; Titanate, wie z. B. Tetrautoxytitanat und Tetraisopropoxytitanat; Chromacetylacetonat und Imidazol sind nicht für die Praxis geeignet, da sie ein längeres Erhitzen auf erhöhte Temperaturen erfordern, um in annehmbarer Zeit eine Aushärtung zu bewirken.
- 15 Die mit Zinkborfluorid, Zinnborfluorid und dergleichen ausgehärteten Kompositionen besitzen keine ausreichende Widerstandsfähigkeit gegenüber Wasser und sind daher von verminderter Kratzfestigkeit nach einem Heißwasser-Test. Ein mit Aluminiumacetylacetonat ausgehärteter Überzug besitzt nur 20 geringe Kratzfestigkeit und ist von schlechter Haftfähigkeit auf dem Grundkörper.
- 25

Vor dem Hintergrund dieses unbefriedigenden Standes der Technik haben die Erfinder sich um einen Härtungskatalysator bemüht, der zu Überzugskompositionen mit ausreichend langer Standzeit, Aushärtung bei verhältnismäßig niedriger Temperatur und guter Haftung des Überzuges auf der jeweiligen Unterlage führt. Sie haben in diesem Zusammenhang gefunden, daß latente Katalysatoren, nämlich Salze der anorganischen Säuren und Karbonsäuren, wie z. B. Ammoniumperchlorat, Ammoniumchlorid, Ammoniumsulfat, Ammoniumnitrat und Natriumacetat, ferner höhere aliphatische Fluorsulfonate und höhere aliphatische Fluorsulfonylate den vorstehend aufgeführten Anforderungen gerecht werden. Die letzte Auswahl des jeweils geeigneten Katalysators hängt stets von der besonderen Zusammensetzung der jeweiligen Komposition ab. Der geeignetste Katalysator zur Aushärtung der erfindungsgemäßen Überzüge ist jedenfalls das Ammoniumperchlorat.

Als Härtungskatalysator für die endgültige Schutzschicht eignet sich entweder ein einzelnes Mitglied oder eine Mischung von zwei oder mehr Mitgliedern der verschiedenen Gruppen der Härtungskatalysatoren, wie sie vorstehend aufgezählt worden sind.

Die Katalysatoren sollen in einer Menge von 0,05 - 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 - 5 Gew.-%, bezogen auf Gesamtstoffgehalt der Komponenten A + B, angewendet werden. Diese Komponenten werden wie üblich in Lösungsmittel aufgenommen.

Beispiele für Lösungsmittel, die mit der Überzugskomposition verträglich sind, umfassen Alkohole, Ketone, Ester, Äther, Cellosolvo, Halide, Carboxylate und aromatische Verbinden. Ein Mitglied oder eine Mischung von zwei oder mehreren Mitgliedern der vorstehend aufgeführten Gruppe an Lösungsmitteln können angewendet werden. Es ist vorteilhaft, ein Mitglied oder eine Mischung von zwei oder mehr Mitgliedern aus der Gruppe der niedrigen Alkohole zu verwenden, wie z. B. von Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol und Butanol, ferner von Cellosolvo-Lösungsmittel, wie z. B. Methylcellosolvo, Ethylcellosolvo und Butylcellosolvo. Ferner kommen in Betracht niedrige Alkylcarbonsäure, wie z. B. Alkylcarbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure; aromatische Verbindungen wie z. B. Toluol und Xylol sowie Ester, wie z. B. Äthylacetat und Butylacetat.

Um einen weicheren Überzug zu erzielen, kann es sich empfehlen, ein Mittel zur Verbesserung der Fließfähigkeit dem Überzugsmittel einzuarbeiten. Hierfür kommt in Frage ein Blockcopolymer aus einem Alkylenoxyd und Dimethylsiloxan, wie z. B. NUC-Silico₂Y-7006 von der Fa. Nippon Unicar Comp. Die Menge an zuzusetzendem Fließmittel ist nicht besonders groß, es genügen im allgemeinen Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 - 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Überzugskomposition. In besonderen Fällen kann man auch ein Antioxidans, ein Mittel zur Adsorption der ultravioletten Strahlen und ähnliche Zusätze in geringeren Mengen in die Überzugskomposition einarbeiten.

Das Überziehen des geformten Gegenstandes kann durch jede der bekannten Beschichtungsmethoden erreicht werden, z. B. durch die Immersions-Methode, die Spray-Methode oder durch Aufrollen, nachdem vorab auf den zu beschichtenden Gegenstand die Grundierung aufgetragen worden ist, auf deren Anbringung und Härtung späterhin näher eingegangen werden soll. Der endgültig beschichtete Gegenstand wird sodann einer Härtungsbehandlung unterworfen durch Erhitzen auf nicht mehr als 70°C und jedenfalls nicht so hoch, daß der beschichtete Gegenstand, wie z. B. bei 130°C, deformiert wird. Für die Aushärtung genügt eine Zeit von etwa 20 Minuten bis maximal 5 Stunden. Als Ergebnis wird ein beschichteter Gegenstand erhalten, der eine ausgezeichnete Widerstandsfähigkeit gegen Abrieb, gegenüber heißem Wasser und Bewetterung und Klebefähigkeit besitzt.

Die erfindungsgemäß gebildete Schutzschicht soll eine Stärke in der Größenordnung von 1 bis 30 Mikron, vorzugsweise von 3 - 15 Mikron, aufweisen. Falls die Dicke der Schicht unter 1 Mikron liegt, bietet die Schutzschicht keinen ausreichenden Kratzwiderstand. Falls die Stärke der Schicht 30 Mikron übersteigt, neigt sie dazu, rissig zu werden.

Die Kompositionen gemäß der vorliegenden Erfindung können auf Unterlagen der verschiedensten Plastikmaterialien aufgebracht werden, wie z. B. solche aus Polycarbonaten, Polymethylmethacrylaten, Polystyrolen und Polyvinylchloriden. Im Falle, daß bei einem Plastikmaterial die Annahme des Überzuges auf seiner Oberfläche nicht ohne weiteres gegeben ist, kann

eine Vorbehandlung dieses Gegenstandes, z. B. mit einer Grundierung, erfolgen.

Falls erwünscht, können die erfindungsgemäß beschichteten Gegenstände durch Anfärben ihres Überzuges leicht in gefärbte Produkte übergeführt werden. Das Färben kann z. B. dadurch erfolgen, daß man den erfindungsgemäßen Gegenstand in ein Färbbad mit gewöhnlicher Dispersionsfarbe, einem Dispersator, einem PH-Wert-Regler usw., aufgelöst in Wasser, bei einer Temperatur von 85 - 95°C während 5 - 30 min eintaucht. Auf diese Weise werden gefärbte Artikel mit hoher Abriebfestigkeit erzeugt.

Die Erfindung sei im folgenden anhand einiger Beispiele näher erläutert. Sie soll durch diese Beispiele nicht eingeeengt werden. Wo immer Teile und Prozente angegeben werden in den nachfolgenden Beispielen, sind Gew.-Teile und Gew.-Prozente gemeint.

Die Eigenschaften der Überzüge, die in den Beispielen aufgeführt werden, sind wie folgt bestimmt worden:

Abriebfestigkeit: durch Scheuern eines Musters mit Stahlwolle wurde die Kratzfestigkeit bestimmt. Die Eigenschaften wurden wie folgt charakterisiert:

- A. kein Kratzer, auch nach längerem starkem Scheuern
- B. schwache Kratzer nach starkem Scheuern
- C. Kratzer bereits nach schwachem Scheuern

Haftfähigkeit: diese Eigenschaft wurde nach dem sogenannten Cross-cut-tape-Test bestimmt. Bei diesem Test werden elf parallele Linien in sich kreuzenden Richtungen mit einem Messer in festgelegten Abständen von 1 mm auf der Oberfläche des Schutzfilmes eines Musters eingeritzt, um im ganzen 100 Felder zu bilden. Über diese Felder werden Klebestreifen auf Cellophan aufgeklebt und wieder abgezogen. Man zählt dann die Felder, an denen der Film beim Abziehen der Klebestreifen haften blieb. Die Haftfähigkeit wird durch die Zahl der so festgestellten Felder angegeben.

15 Heißwasser-Widerstandsfähigkeit:

Diese Eigenschaft wurde durch Eintauchen eines Musters in kochendes Wasser für 1 Stunde und anschließendes Prüfen des Schutzfilmes bestimmt.

20 Hitze-Widerstandsfähigkeit:

Diese Eigenschaft wurde durch Einhängen eines Musters in einen heißen Luftstrom von einer Temperatur von etwa 100° C während 100 Stunden und Prüfen des Schutzfilmes am Ende dieser Behandlung bestimmt.

25

Chemische Widerstandsfähigkeit:

Diese Eigenschaft wurde bestimmt durch Eintauchen eines Musters in verschiedene chemische Lösungen bei Zimmertemperatur während 100 Stunden. Danach wurde der Film geprüft. Als Lösung kommen in Frage 3%ige Fulfürilsäure,

30

5

Es wurde eine Lösung aus 49,0 Teilen Isopropylalkohol, 36,4
10 Teilen γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und 53,3
Teilen Methyltrimethoxysilan hergestellt. In diese Lö-
sung wurden nach und nach 61,4 Teile einer wässerigen,
0,1 n-Salzsäure eingegeben und das Ganze bei Zimmertem-
peratur zur Hydrolyse des Silans gerührt. Danach wurde
15 das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur 20 Stunden
lang zur Nachreaktion stehengelassen.

$$\text{CH}_2-\underset{\begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{Si}-\text{O}_{2\frac{1}{3}}$$

25 CH_3SiO_3
2

- 27 -

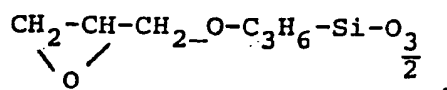
0,42 Teilen Ammoniumperchlorat und einer geringen Menge eines zur Einstellung der Fließfähigkeit dienenden Mittels und 240 Teilen des Cohydrolysats aus γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilans und Methyltrimethoxysilans, das wie vorstehend beschrieben hergestellt war.

Die so hergestellte Komposition wurde auf eine Platte aus CR-39, das ist ein Diethylenglycol-bis-allylcarbonat-Polymer, aufgebracht, die vorab gereinigt und nach Durchführung des Auftrages in einem Heißluftstrom bei 130°C während 20 Minuten behandelt wurde. Nachem der Schutzfilm ausgehärtet war, betrug seine Stärke etwa 5 Mikron. Seine Abriebfestigkeit lag bei A, seine Haftfähigkeit betrug 100 : 100 und der Heißwassertest und das Ergebnis des Hitzetestes waren gut. Sogar nach dem Heißwassertest lag die Abriebfestigkeit immer noch bei A und die Klebefähigkeit betrug 100 : 100. In allen Chemikalien erwies sich das Produkt als absolut widerstandsfähig. Selbst nach diesem Test zeigte der Körper ein unverändertes, schönes Aussehen.

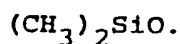
Beispiel 2

Es wurde eine Lösung aus 76,3 Teilen Isopropylalkohol, 98,8 Teilen des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes und 28,4 Teilen des Dimethyldimethoxysilanes hergestellt. In die Lösung wurden 46,6 Teile 0,1 n-Salzsäure allmählich eingetragen und das Ganze bei Zimmertemperatur zur Durchführung der Hydrolyse gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei Zimmertemperatur zum endgültigen Ab-

5



10



20

25

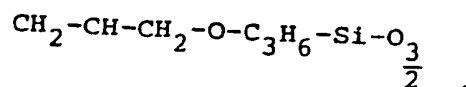
30

Ihre Haftfähigkeit betrug unverändert 100 :
 100. Nach 500 Stunden eines Sonnenschein-Wetter-Testes
 zeigte sich, daß das System des vorliegenden Beispieles
 mit γ -Glycidoxypropylmethoxysilan als einem Mitglied
 5 der Gruppe der Komponente A und Dimethyldimethoxysilan
 als einem Mitglied der Gruppe der Komponente B ein bes-
 seres Erscheinungsbild ergaben, als ein System mit
 Glycidoxypropyltrimethoxysilan allein.

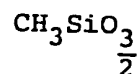
10

Beispiel 3

15 Es wurde eine Lösung aus 43,3 Teilen Isopropyl-Alkohol,
 74,5 Teilen γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan, 53,5 Teilen
 Methyltrimethoxysilan und 14,3 Teilen des Dimethyldimeth-
 oxysilanes hergestellt. In diese Lösung wurden 63,8 Teile
 einer 0,1 n-Salzsäure allmählich eingeführt und das Ganze
 20 bei Zimmertemperatur zur Durchführung der Hydrolyse ge-
 rührt. Das Reaktionsgemisch wurde 20 Stunden zur Vollen-
 dung der Reaktion bei Zimmertemperatur stehengelassen.
 Die fertige Lösung war farblos und transparent. Sie ent-
 hielt 21 % γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan-Hydrolysat,
 25 kalkuliert als



10,5 % des Methyltrimethoxysilan-Hydrolysates, kalkuliert
 als



und 3,5 % des Dimethyldimethoxysilan-Hydrolysates, kalkuliert als $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$.

5

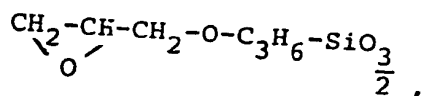
10 Eine Überzugskomposition wurde erhalten durch Lösen von 88,4 Teilen Ethylcellosolvo, 0,4 Teilen Ammoniumperchlorat und einer geringen Menge eines Fließmittels in 240 Teilen der Lösung des Cohydrolysates des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes, Methyltrimethoxysilanes und Dimethyldimethoxysilanes.

15 Diese Überzugskomposition wurde auf eine gereinigte CR-39-Platte aufgebracht, getrocknet und in einem heißen Luftstrom bei 130°C während 60 Minuten gehärtet. Der so erhaltene Film war transparent, seine Abriebfestigkeit lag bei A, seine Haftfähigkeit bei 100 : 100 und der Heißwasser- und Hitze-
20 test verliefen beide positiv. Selbst nach dem Heißwassertest war die Abriebfestigkeit gleich A und die Haftfähigkeit lag bei 100 : 100.

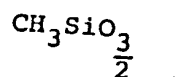
Beispiel 4

25 Es wurde eine Lösung aus 56,3 Teilen des Isopropyl-Alkohols, 98,9 Teilen des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes, 69,4 Teilen des Tetramethoxysilanes und 26,6 Teilen des Ethyltriethoxysilanes hergestellt. In diese Lösung wurden
30 82,1 Teile einer 0,05n-Salzsäure allmählich eingetragen und das Ganze bei Zimmertemperatur zur Durchführung der Hy-

drolyse gerührt. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch 20
Stunden bei Zimmertemperatur zur endgültigen Beendigung
der Reaktion stengelassen. Die fertige Lösung war farb-
los und transparent und enthielt 21,0 % des γ -Glycidoxy-
propyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als



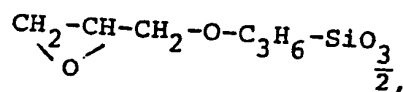
6,0 % des Tetraethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als
 SiO_2 , und 3,0 % des Methyltriethoxysilan-Hydrolysates,
berechnet als



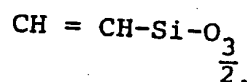
Die Schutzschichtkomposition wurde erhalten durch Auflösen
von 50 Teilen Ethylcellosolvo, 0,6 Teilen Ammoniumperchlo-
rat und geringen Mengen eines Fließmittels in 250 Teilen
der Lösung der Cohydrolysate des γ -Glycidoxypropyltrimeth-
oxysilanes, Tetraethoxysilanes und Methyltriethoxysilanes.

Diese Überzugskomposition wurde auf eine gereinigte CR-39-
Platte aufgebracht, sodann getrocknet und mit einem Heiß-
luftstrom bei 110°C 90 Minuten behandelt. Der gehärtete
Überzug war immer noch transparent, seine Abriebfestigkeit
lag bei A und seine Haftfähigkeit bei 100 : 100. Selbst
nach dem Heißwassertest blieb das schöne, durchsichtige
Aussehen der Platte erhalten.

5 8 - Glycidoxypropyltrimethoxysilan (236 Teile) und 280 Teile
des Vinyl-tris(β -methoxyethoxy)silan wurden gemischt. Dieser
Mischung wurden 160 Teile einer 0,05 n-Salzsäure allmählich
zugegeben, das Ganze bei Raumtemperatur zur Durchführung der
Hydrolyse gerührt und 20 Stunden stehengelassen. Die so er-
haltene Lösung war leicht gelb und transparent und enthielt
24,6 Teile des 8-Glycidoxypropyltrimethoxysilan-Hydrolysat,
0 berechnet als



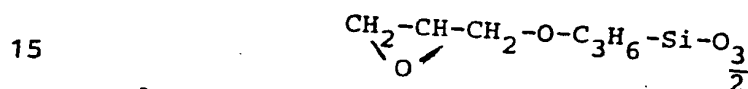
und 11,7 % des Vinyl-tris(β -methoxyethoxy)silan-Hydrolysa-
tes, kalkuliert als



20 Eine Überzugskomposition wurde erhalten durch Auflösen von 67,8 Teilen des Ethylcellosolvo, 0,54 Teilen Ammoniumperchlorat und einer geringen Menge eines Fließmittels in 150 Teilen der Lösung der Cohydrolysate des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und Vinyl-tris(β -methoxyethoxy)silan.

25 Diese Schutzschichtskomposition wurde auf eine gereinigte CR-39-Platte aufgetragen, getrocknet und in einem Heißluftstrom bei 130°C während 60 Minuten ausgehärtet. Die so erhaltene Schutzschicht war transparent, ihre Abriebfestigkeit lag bei A, auch nach dem Heißwassertest war die Platte vollständig unverändert und ihre Haftfähigkeit lag bei 100 : 100.

Es wurde eine Lösung aus 76 Teilen Isopropyl-Alkohol, 91,8
Teilen des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes und 68,9 Teil-
5 len des γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan hergestellt. In
diese Lösung wurden 49 Teile einer 0,05 n-Salzsäure allmäh-
lich eingegeben und das Ganze zur Durchführung der Hydrolyse
bei Raumtemperatur gerührt. Danach ließ man das Reaktionsge-
misch bei Raumtemperatur noch für 20 Stunden stehen, um die
0 Reaktion vollständig zu Ende zu führen. Die so erhaltene Lö-
sung war farblos und transparent und enthielt 22,8 Teile des
 γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als



und 12,3 % des γ -Mercaptopropyltrimethoxysilan-Hydrolysates,
berechnet als



25 Eine Schutzschichtkomposition wurde durch Auflösen von 40,4 Teilen Ethylcellosolve, 0,18 Ammoniumperchlorat und einer kleinen Menge eines Fließmittels in 100 Teilen der Lösung des Cohydrolysates des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes und α -Mercaptopropyltrimethoxysilan hergestellt.

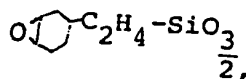
30 Diese Schutzschichtskomposition wurde auf eine gereingte CR-39-Platte aufgebracht. Die Schutzschicht wurde getrocknet und zur Aushärtung mit einem Heißluftstrom von 130°C während 60 Minuten behandelt. Die gehärtete Schicht war transparent

und zeigte eine hohe Abriebfestigkeit, gute Heißwasserfestigkeit und Haftfestigkeit.

5

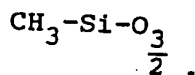
Beispiel 7

Es wurde eine Lösung aus 80 Teilen Isopropyl-Alkohol, 111,1 Teilen des β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilanes und 40,6 Teilen des Methyltrimethoxysilanes hergestellt. In diese Lösung wurden 54 Teile einer 0,1 n-Salzsäure allmählich eingerührt und dadurch bei Zimmertemperatur die Hydrolyse durchgeführt. Danach wurde das Reaktionsgemisch noch während 20 Stunden bei Raumtemperatur stehengelassen. Die so erzeugte Lösung war farblos und transparent und enthielt 28,0 % des β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als



20

und 7,0 % des Methyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als



25

Die Schutzschichtkomposition wurde durch Auflösen von 40 Teilen Ethylcellosolvo, 0,18 Teilen Ammoniumperchlorat und einer geringen Menge eines Fließmittels in 100 Teilen der Lösung des Cohydrolysates des β -(3,4-epoxycyclohexyl)ethyltrimethoxysilanes und Methyltrimethoxysilanes erhalten.

30

Diese Schutzschichtskomposition wurde auf eine CR-39-
Platte aufgetragen, getrocknet und bei 130° C während 60
Minuten gehärtet. Der Film war transparent, seine Abrieb-
festigkeit lag bei A, seine Haftfestigkeit betrug 100 :
5 100 und die Heißwasser- und Hitzeprüfungen verliefen posi-
tiv. Nach dem Heißwassertest lag die Abriebfestigkeit nach
wie vor bei A und die Haftfähigkeit betrug 100 : 100. In
allen Chemikalien, denen die Platte ausgesetzt worden war,
bewahrte er sein gutes Aussehen.
10

Vergleichsbeispiel 1

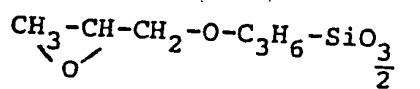
15 Eine Überzugskomposition mit γ -Glycidoxypropyltrimethoxy-
silan und δ -Chlorpropyltrimethoxysilan wurde ohne vorhe-
rige Hydrolyse wie folgt hergestellt:

20 Es wurde eine Lösung aus 102,9 Teilen Ethylcellosolvo,
70,6 Teilen des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes und
76,5 Teilen des δ -Chlorpropyltrimethoxysilanes herge-
stellt. Die Vergleichskomposition wurde erhalten durch
Auflösen von 0,8 Teilen Ammoniumperchlorat und einer
25 kleinen Menge eines Fließmittels in der gebildeten Lösung.

Diese Überzugskomposition wurde auf eine gereinigte CR-39-
Platte aufgetragen. Die Schutzschicht wurde getrocknet
und in einem Heißluftstrom bei 130° C während 60 Minuten
gehärtet. Der so hergestellte Überzug befand sich in einer
30 leicht welligen Verfassung, seine Abriebfestigkeit lag
bei B.

Eine Komposition gemäß Beispiel 2 wurde für einen Monat bei Raumtemperatur stehengelassen. Anschließend wurde sie auf eine gereinigte Platte aus CR-39 aufgetragen, getrocknet und gehärtet in einem Luftstrom von 130°C während 90 Minuten. Trotz langer Standzeit entsprachen die Eigenschaften des Filmes denen des Beispiels 2.

100 Teile des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes wurden in 68,4 Teilen Isopropyl-Alkohol gelöst, in diese Lösung 34,2 Teile einer 0,1 n-Salzsäure allmählich eingetragen und das Ganze zur Durchführung der Hydrolyse bei Raumtemperatur gerührt. Nach 20stündigem Überstehen der Reaktionsmischung war die Reaktion vollständig beendet. Die fertige Lösung war farblos und transparent und enthielt 35 % des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als



25 Zur Herstellung einer Schutzschichtkomposition wurden 42
Teile kolloidales Silika (mit einem Feststoffgehalt von
20 %, hergestellt von der Fa. Nissan Chemical Industry
Co., Ltd. und gehandelt unter dem Handelsnamen "Snowtex-
C"), ferner 10,1 Teile Ethylcellosolve, 0,28 Teile Ammo-
30 niumperchlorat und eine kleine Menge eines Fließmittels

zu 56 Teilen der Lösung des γ -Glycidoxypropyltrimethylsilan-Hydrolysates zugegeben.

- 5 Diese Überzugskomposition wurde auf eine gereinigte CR-39-Platte aufgetragen, getrocknet und in einem heißen Luftstrom bei 130° C während 60 Minuten gehärtet. Der so erzeugte Film war transparent, seine Abriebfestigkeit lag bei A, seine Haftfähigkeit betrug 100 : 100 und die Widerstandsfähigkeit gegenüber heißem Wasser und Hitze war gut. Auch nach dem Heißwassertest lag die Abriebfestigkeit bei A und die Haftfähigkeit bei 100 : 100.
- 10

15

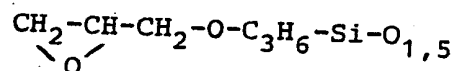
Beispiel 10

- Eine Überzugskomposition wurde hergestellt durch Zugabe von 66,7 Teilen kolloidalem Silika mit einem Feststoffgehalt von 30 %, hergestellt von der Fa. Shokubai Kasei Industry Co., Ltd. und gehandelt unter dem Handelsnamen "Organosol", 43,1 Teilen Ethylcellosolve, 0,25 Teilen Ammoniumperchlorat und einer geringen Menge eines Fließmittels zu 85,7 Teilen der Lösung des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan-Hydrolysates, erhalten gemäß Beispiel 9. Diese Überzugskomposition wurde auf eine CR-39-Platte aufgetragen, der vorher mit einer Grundierung gemäß Beispiel 8 beschichtet war. Der Überzug wurde getrocknet und im heißen Luftstrom von 130°C innerhalb von 60 Minuten gehärtet. Der so erzeugte Film
- 20
- 25
- 30

war transparent, seine Abriebfestigkeit lag bei A, seine Haftfähigkeit betrug 100 : 100 und die Widerstandsfähigkeit gegenüber heißem Wasser und Hitze sowie gegenüber Chemikalien war in allen Fällen gut. Die Platte überstand
5 alle diese Tests ohne Beeinträchtigung ihres guten Aussehens.

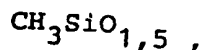
10 Beispiel 11

80 Teile des γ -Glycidoxipropyltrimethoxysilan, 144 Teile des Methyltrimethoxysilan, 71 Teile kolloidales Silika mit einem Feststoffgehalt von 20 %, hergestellt von der Fa. Nissan
15 Chemical Industry Co., Ltd. und gehandelt unter dem Handelsnamen "Snowtex-C" und 170 Teile einer 0,1 n-Salzsäure wurden innig miteinander bei 80 - 85°C unter Rückfluß während zwei Stunden gemischt und dadurch hydrolysiert. Die fertige Lösung enthielt 12,2 % γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan-Hydrolysat, berechnet als
20



15,3 % Methyltrimethoxysilan-Hydrolysat, berechnet als

25



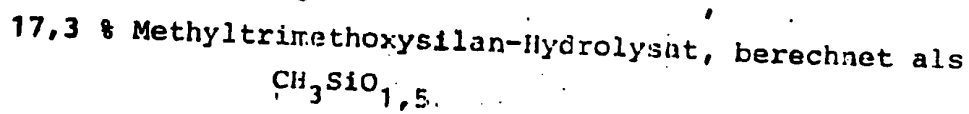
und 1,3 % des kolloidalen Silika, berechnet als SiO_2 . Die fertige Überzugskomposition wurde durch Zugabe von 73 Teilen Ethylcellosolve, 1,3 Teilen Ammoniumperchlorat
30 und einer geringen Menge eines Fließmittels zu 410 Teilen

der Lösung des 3-Komponente-Cohydrolysates, dessen Herstellung im folgenden beschrieben wird, erhalten.

5 Diese Überzugskomposition wurde auf eine CR-39-Platte auf-
getragen, getrocknet und im heißen Luftstrom bei 130°C
während 60 Minuten gehärtet. Der so gewonnene Film
war transparent, seine Abriebfestigkeit lag bei A, seine
Haftfähigkeit betrug 100 : 100 und seine Hitzebeständigkeit
10 war gut. Auch nach dem Heißwassertest lag die Abriebfestig-
keit bei A und die Haftfähigkeit bei 100 : 100. Auch nach
einem 500 Stunden Sonnenschein-Wetter-Test zeigte das Pro-
dukt ein gutes Aussehen und hohe Kratzfestigkeit. Gegenüber
Chemikalien zeigte das Produkt eine hohe Widerstandsfähig-
15 keit und zeigte auch nach den Tests mit Chemikalien ein
gutes Aussehen.

Beispiel 12

20
60 Teile des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes, 173
Teile des Methyltrimethoxysilanes, 71 Teile kolloidales
Silika (mit einem Feststoffgehalt von 20 %, hergestellt
25 von der Fa. Nissan Chemical Ind. Co., Ltd. und gehandelt
unter dem Handelsnamen "Snowtex-C") und 190 Teile einer
0,1 n-Salzsäure wurden innig miteinander unter Rückfluß
bei 80 - 85°C während zwei Stunden zur Durchführung der ,
Hydrolyse gerührt. Die so gewonnene Lösung enthielt 8,6
30 % des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan-Hydrolysates,
berechnet als



5 und 2,9 % kolloidales Silika, berechnet als SiO_2 .

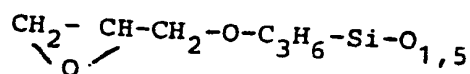
Die Überzugskomposition wurde durch Zugabe von 47 Teilen Ethylcellosolvo, 1,3 Teilen Ammoniumperchlorat und einer geringen Menge eines Fließmittels zu 436 Teilen der 3-Komponenten-Cohydrolysat-Lösung, wie vorstehend hergestellt, gebildet. Diese Komposition wurde auf eine gereinigte CR-39-Platte aufgetragen, getrocknet und im heißen Luftstrom bei 130°C während 60 Minuten gehärtet.

15 Der so erhaltene Film war transparent,
seine Widerstandsfähigkeit gegenüber heißem Wasser und
Hitze war gut, auch nach dem Heißwassertest lag die Ab-
riebfestigkeit bei A und die Haftfähigkeit bei 100 : 100.
20 Auch nach einem Sonnenschein-Wettertest von 500 Stunden
zeigte das Produkt ein gutes Aussehen und gute Kratzfestig-
keit.

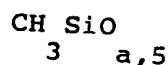
25 Beispiel 13

40 Teile des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes, 202 Teile des Methyltrimethoxysilanes, 71 Teile des kolloidalen Silika mit 20 % Feststoffanteil, hergestellt von der Fa. Nissan Chemical Ind. Co., Ltd. und gehandelt unter dem

Handelsnamen "Snowtex-C" und 211 Teile einer 0,1 n-Salzsäure wurden innig miteinander unter Rückfluß bei 80 - 85°C während einer Stunde gemischt und dadurch hydrolysiert. Die fertige Lösung enthielt 5,4 Teile des σ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als



10 19,0 % des Methyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als



und 1,5 % des kolloidalen Silika, berechnet als SiO_2 .

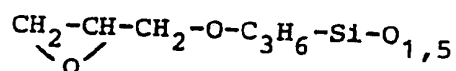
- 15 Die Überzugskomposition wurde erhalten durch Zugabe von 20 Teilen Ethylcellosolvo, 1,3 Teilen Ammoniumperchlorat und einer geringen Menge eines Fließmittels zu 463 Teilen der Lösung des 3-Komponenten-Cohydrolysates, erhalten wie vorstehend beschrieben. Diese Überzugskomposition wurde
- 20 auf eine gereinigte CR-39-Platte aufgebracht, die zuvor mit einer Grundierung gemäß Beispiel 1 überzogen war. Der Schutzfilm wurde getrocknet und in einem 120°C heißen Luftstrom während 60 Minuten gehärtet.
- 25 Der Film war transparent, seine Abriebfestigkeit lag bei A, seine Haftfähigkeit betrug 100 : 100 und die Widerstandsfähigkeit gegenüber heißem Wasser und Hitze war gut. Auch nach dem Heißwassertest lag die Abriebfestigkeit bei A und die Haftfähigkeit bei 100 :
- 30 100. Der Körper zeigte nach wie vor ein gutes Aussehen und

seine Oberfläche besaß auch nach 500 Stunden Sonnenschein-Bewetterung eine hohe Härte und Kratzfestigkeit.

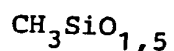
5

Beispiel 14

10 60 Teile des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes, 144 Teile des Methyltrimethoxysilanes, 142 Teile des kolloidalen Silika mit 20 % Feststoffgehalt, hergestellt von der Fa. Nissan Chemical Ind. Co., Ltd. und gehandelt unter dem Handelsnamen "Snowtex-C" und 98 Teile einer 0,1 n-Salzsäure wurden innig miteinander bei 80 - 85° C unter Rückfluß während zwei Stunden hydrolisiert. Die gebildete Lösung enthielt 9,6 % des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als



20 16,0 % des Methyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als



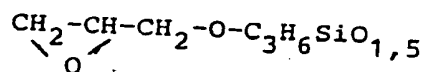
und 6,4 % kolloidales Silika, berechnet als SiO_2 .

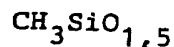
25

Eine Überzugskomposition wurde durch Zugabe von 66 Teilen Ethylcellosolvo, 1,3 Teilen Ammoniumperchlorat und einer geringen Menge eines Fließmittels zu 417 Teilen der Lösung des 3-Komponenten-Cohydrolysates - hergestellt wie vorstehend beschrieben - erhalten. Diese Schutzfilmkomposi-

15 Beispiel 15

30 12,1 % des Methyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet
als





und 9,1 % des kolloidalen Silika, berechnet als SiO_2 .

- Die Überzugskomposition wurde durch Zugabe von 66 Teilen Ethylcellosolvo, 1,3 Teilen Ammoniumperchlorat und einer geringen Menge eines Fließmittels zu 417 Teilen der Lösung des 3-Komponente-Cohydrolysates - hergestellt wie vorstehend beschrieben - erhalten. Diese Überzugskomposition wurde auf eine gereinigte CR-39-Platte aufgetragen.
- 10 Der Überzug wurde getrocknet und im heißen Luftstrom bei 120°C während 60 Minuten gehärtet. Der beschichtete Gegenstand war nach wie vor transparent. Seine Abriebfestigkeit lag bei A, sein Haftvermögen bei 100 : 100 und die Tests gegenüber heißem Wasser und Hitze verliefen gut.
- 15 Selbst nach dem Heißwassertest lag die Abriebfestigkeit bei A und die Haftfähigkeit bei 100 : 100. Der Körper zeigte ein gutes Aussehen und eine unverändert hohe Kratzfestigkeit, selbst nach einer Sonnenschein-Bewetterung während 100 Stunden.

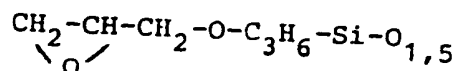
20

Beispiel 16

- 25 Eine Mischung aus 39 Teilen des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes, 2,9 Teilen des 3,3,3-Trifluoropropyltrimethoxysilanes, 110 Teilen des Methyltrimethoxysilanes, 75 Teilen des kolloidalen Silika mit einem Feststoffgehalt von 20 %, hergestellt von der Fa. Nissan Chemical Ind. Co., Ltd.
- 30 und gehandelt unter dem Handelsnamen "Snowtex-C" sowie 100

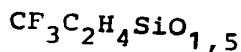
Teile einer 0,1 n-Salzsäure wurden unter Rückfluß bei 80 - 85°C während zwei Stunden erhitzt. Die fertige Lösung enthielt 8,5 % des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als

5

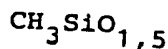


0,6 % des 3,3,3-Trifluorpropyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als

10



16,7 % Methyltrimethoxysilan-Hydrolysat, berechnet als



15

und 4,6 % kolloidales Silika, berechnet als SiO_2 .

20

Die Überzugskomposition wurde erhalten durch Zugabe von 49 Teilen Ethylcellosolvo, 0,9 Teilen Perchlorat und einer geringen Menge eines Fließmittel zu 310 Teilen der Lösung des 4-Komponenten-Cohydrolysates - hergestellt wie vorstehend beschrieben. Diese Überzugskomposition wurde auf eine CR-39-Platte aufgetragen. Der Überzug wurde getrocknet und in einem heißen Luftstrom bei 120°C während 60 Minuten gehärtet.

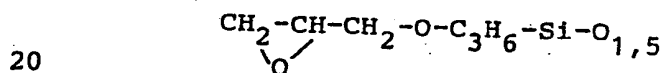
25

Die so beschichtete Platte war nach wie vor transparent, ihre Abriebfestigkeit lag bei A, die Haftfähigkeit des Filmes betrug 100 : 100 und seine Widerstandsfähigkeit gegenüber heißem Wasser und Hitzewar gut. Auch nach dem Heißwassertest lag die Abriebfestigkeit bei A und die Haftfähigkeit bei 100 : 100. Nach einer Sonnenschein-Bewetterung

30

5

10 10 Teile des γ -Glycidoxypopyltrimethoxysilanes , 144
Teile des Methyltrimethoxysilanes, 320 Teile des kolloida-
len Silika mit 20 % Feststoffanteil, hergestellt von der
Fa. Nissan Chemical Ind. Co., Ltd. und gehandelt unter dem
Handelsnamen "Snowtex-C" sowie 6 Teile 0,1 n-Salzsäure
wurden innig miteinander unter Rückfluß bei 80 - 85°C
15 während zwei Stunden gemischt und hydrolysiert. Die ge-
bildete Lösung enthielt 1,5 % des γ -Glycidoxypopyltri-
methoxysilan-Hydrolates, berechnet als


$$\text{CH}_3\text{SiO} \quad 1,5$$
 SiO_2

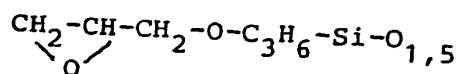
- 47 -

eines Fließmittels und 1,3 Teilen Ammoniumperchlorat einerseits und 0,8 Teilen Natriumacetat andererseits als Härtungskatalysator zu 400 Teilen der Lösung des 3-Komponenten-Cohydrolysates - hergestellt wie vorstehend beschrieben.

- 5 Diese Überzugskompositionen wurden auf eine gereinigte CR-39-Platte aufgebracht. Der Schutzfilm wurde getrocknet und in einem heißen Luftstrom bei 130°C während 60 Minuten gehärtet. Die so beschichteten Körper zeigten zwar eine ausgezeichnete Kratzfestigkeit, besaßen aber nur eine geringe Haftfähigkeit. Nach dem Heißwassertest löste sich die Schutzschicht von den Körpern ab.

15 Beispiel 17

- Eine Mischung aus 944,4 Teilen des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes, 835,2 Teilen des kolloidalen Silika mit einem Feststoffanteil von 20 %, hergestellt von der Fa. Nissan Chemical Ind. Co., Ltd. und gehandelt unter dem Handelsnamen "Snowtex-C" sowie 8,0 Teile einer 1,2 n-Salzsäure wurden bei 80°C unter Rückfluß fünf Stunden erhitzt. Aus der gebildeten Lösung wurden 168 Teile des Lösungsmittels durch fraktionierte Destillation bei 80 - 90°C abgetrennt. Die restliche Lösung enthielt 41 % des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan-Hydrolysates, berechnet als



- 30 sowie 10 % des kolloidalen Silika, berechnet als SiO_2 .

Eine Überzugskomposition wurde durch Zugabe von 149 Teilen Ethylcellosolvo, 0,75 Teilen Ammoniumperchlorat und einer geringen Menge eines Fließmittels zu 141,0 Teilen der Lösung des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes und kolloidalem Silika - hergestellt wie vorstehend beschrieben - erhalten. Diese Überzugskomposition wurde auf eine gereinigte CR-39-Platte aufgetragen. Der Überzug wurde getrocknet und im heißen Luftstrom während einer Stunde bei 120°C gehärtet. Der nunmehr mit einem Schutzfilm versehene Körper wurde gefärbt, wie weiter unten beschrieben.

Das Anfärben des Körpers erfolgte in einem wässrigen Farbbad mit gewöhnlicher Dispersionfarbe, Dispersionsmittel, Zusätzen zur Regulierung des PH-Wertes usw. innerhalb 20 Minuten, wobei das Bad auf 85 - 95°C eingestellt wurde. Das so angefärbte Produkt hatte ein gutes Aussehen, der Anteil an sichtbar durchtretenden Strahlen betrug 65 %, die Abriebfestigkeit lag bei A, die Haftfähigkeit betrug 100 : 100 und das Ergebnis des Heißwassertestes war gut. Die Haftung des Farbstoffes war befriedigend.

25 Beispiel 18

Eine Überzugskomposition wurde durch Zugabe von 7,6 Teilen Tetrabutoxytitan, 39,4 Teilen Ethylcellosolvo, 0,18 Teilen Ammoniumperchlorat und einer kleinen Menge eines Fließmittels zu 100 Teilen der Lösung des γ -Glycidoxypropyltri-

methoxysilan-Hydrolysates, hergestellt gemäß Beispiel 10, erhalten.

5 Diese Überzugskomposition wurde auf eine gereinigte CR-39-
Platte aufgebracht. Der Überzug wurde getrocknet und im
heißen Luftstrom bei 130° C während 60 Minuten gehärtet.
Der so mit einem Schutzfilm versehene Artikel
war transparent, seine Abriebfestigkeit lag bei A, seine
Haftfähigkeit betrug 100 : 100 und er überstand den Heiß-
10 wassertest gut.

Beispiel 19

15 120 Teile des γ -Glycidoxypropyltrimethoxysilan und 9,4
Teile des Titan-Polymers der Fa. Nippon Soda Co., Ltd.,
gehandelt unter dem Handelsnamen "TBT-400", wurden unter
Zusammengeben innig miteinander verrührt. Der gebildeten
20 Lösung wurden 27 Teile einer 0,1 n-Salzsäure allmählich
zugegeben, das Ganze bei Raumtemperatur während drei Stun-
den zur Durchführung der Hydrolyse gerührt. Die fertige
Überzugskomposition wurde durch Zugabe von 184 Teilen
Ethylcellosolve, 0,8 Teilen Ammoniumperchlorat und einer
25 geringen Menge eines Fließmittels zu 140 Teilen einer
leicht gelben, transparenten Lösung, die wie vorstehend
beschrieben hergestellt war, erhalten. Diese Überzugskom-
position wurde auf einen CR-39-Körper aufgebracht,
der zuvor gereinigt worden war.

Der Überzug wurde getrocknet und im heißen Luftstrom bei 130°C innerhalb einer Stunde gehärtet. Der so beschichtete Gegenstand wurde gemäß Beispiel 17 angefärbt. Das gefärbte Produkt hatte ein gutes Aussehen, der Anteil an sichtbar durchtretenden Strahlen lag bei 70 %; die Abriebfestigkeit lag bei A und das Haftvermögen betrug 100 : 100. Der Heißwassertest und die Haftung des Farbstoffes auf dem Körper waren beide gut.

10

Vergleichsbeispiel 3

15 48 Teile Ethylsilikat, 24 Teile Methyltrimethoxysilan, 8 Teile -Methycrylosypropyltrimethoxysilan, 25 Teile Wasser und 7 Teile Essigsäure wurden zu 40 Teilen einer Mischung aus Isopropanol und n-Butanol 1 : 1 zugegeben und 5 Stunden unter Eiskühlung hydrolisiert. Nachdem die Lösung noch zwei
20 Tage lang bei sehr leicht erhöhter Temperatur stengelassen worden war, wurde sie auf eine CR-39-Platte aufgetragen, die vorher gereinigt worden war. Der gebildete Überzug wurde getrocknet und bei 105°C während 8 Stunden im Heißluftstrom gehärtet. Die Abriebfestigkeit des gehärteten Filmes lag bei
25 C, der Film neigte zum Reißen und war im übrigen nicht anfärbbar durch eine Methode etwa gemäß Beispiel 10.

Beispiel 20

5 Eine Beschichtungskomposition wurde durch Auflösen von 60
Teilen Etyhlcellosolvo, 28,4 Teilen Dichlorethan, 0,42 Teil-
len Ammoniumperchlorat und einer kleinen Menge eines
10 Fließmittels in 240 Teilen der Lösung von Cohydrolysaten
des -Glycidoxypropyltrimethoxysilanes und Methyltrimeth-
oxysilanes - hergestellt gemäß Beispiel 1 - gebildet. Diese
Überzugskomposition wurde auf eine Tafel aus Polymethyl-
15 methacrylat (hergestellt durch die Fa. Sumitomo Chemical
Co. Ltd. und gehandelt unter dem Handelsnamen "Sumitex")
aufgetragen. Die Tafel war vorab gereinigt und der aufge-
tragene Film wurde nach Trocknung im Heißluftstrom bei
80°C während drei Stunden gehärtet. Es wurde ein klar-
sichtiger Film von ausgezeichneter Abriebfestigkeit erhal-
ten.